

University of Groningen

Tuning the electronic properties of metal surfaces and graphene by molecular patterning

Li, Jun

IMPORTANT NOTE: You are advised to consult the publisher's version (publisher's PDF) if you wish to cite from it. Please check the document version below.

Document Version

Publisher's PDF, also known as Version of record

Publication date:

2018

[Link to publication in University of Groningen/UMCG research database](#)

Citation for published version (APA):

Li, J. (2018). *Tuning the electronic properties of metal surfaces and graphene by molecular patterning*. [Thesis fully internal (DIV), University of Groningen]. University of Groningen.

Copyright

Other than for strictly personal use, it is not permitted to download or to forward/distribute the text or part of it without the consent of the author(s) and/or copyright holder(s), unless the work is under an open content license (like Creative Commons).

The publication may also be distributed here under the terms of Article 25fa of the Dutch Copyright Act, indicated by the "Taverne" license. More information can be found on the University of Groningen website: <https://www.rug.nl/library/open-access/self-archiving-pure/taverne-amendment>.

Take-down policy

If you believe that this document breaches copyright please contact us providing details, and we will remove access to the work immediately and investigate your claim.

Downloaded from the University of Groningen/UMCG research database (Pure): <http://www.rug.nl/research/portal>. For technical reasons the number of authors shown on this cover page is limited to 10 maximum.

Samenvatting

De beheerste manipulatie van materie op microscopische schaal met als doel om instelbare materiaaleigenschappen op macroscopische schaal te verkrijgen, vormt de kern van nanowetenschap en –technologie. Kunstmatige nanostructuren gebouwd met behulp van scanning tunneling microscopie (STM), zoals kwantum koralen, hebben aangetoond dat de oppervlakte-eigenschappen van metalen gemodificeerd kunnen worden door insluiting van de oppervlakte-elektronen. Hoewel de STM manipulatie methode ultieme controle en precisie biedt bij het bouwen van kunstmatige nanostructuren, is het te tijdrovend om de eigenschappen van macroscopische oppervlakken ermee te modificeren. Het is echter mogelijk, om met niet-covalente intermoleculaire interacties goed geordende tweedimensionale poreuze moleculaire netwerken op oppervlakken te creëren. Het is aangetoond, dat er een nieuwe dispersieve elektronische bandstructuur van Cu(111)-oppervlak wordt verkregen na de vorming van een nanoporeus moleculair netwerk op het oppervlak. Dit geeft aan, dat moleculaire zelfassemblage een veelbelovende manier is om de elektronische eigenschappen van metaaloppervlakken en grafeen op macroscopische schaal af te stellen.

In dit proefschrift wordt de synthese van goed geordende poreuze moleculaire netwerken op zowel grafeen als metaaloppervlakken beschreven. Ultrahoog vacuum (UHV) lage temperatuur STM en lage energie elektron diffractie (LEED) metingen zijn uitgevoerd om inzicht te verkrijgen in de structuur van moleculaire netwerken. Scanning tunneling spectroscopie (STS) en hoek-opgeloste röntgen foto-elektron spectroscopie (ARPES) metingen, zijn uitgevoerd om het effect van moleculaire netwerken op de elektronische eigenschappen van de onderliggende substraten te bestuderen.

In hoofdstuk 3 is een vergelijkende studie van moleculaire zelfassemblage van 1,3,5,-benzeentribenzoëzuur (BTB) moleculen op Cu(111) en grafeen/Cu(111) beschreven. Geconstateerd is dat op Cu(111) de BTB moleculen voornamelijk ordenen in een dichte pakingsstructuur, gestabiliseerd door waterstofbruggen tussen de gedeeltelijk gedeprotoneerde carbonzuurgroepen. Hiernaast zijn er ook poreuze structuren gevormd door intacte BTB moleculen waargenomen, die gestabiliseerd zijn door waterstofbruggen tussen naburige moleculen. Op grafeen/Cu(111) vormen de BTB moleculen voornamelijk de poreuze structuren vergezeld van kleine vlakken bestaande uit ongeordende dichtgepakte structuren. Na het gloeien worden de BTB moleculen gedeprotoneerd op het Cu(111) oppervlak en rangschikken ze zich in de dichtgepakte structuur. Daarentegen wordt na het gloeien alleen het poreuze netwerk gevormd op grafeen/Cu(111). De verschillende structuren gevormd door BTB moleculen op deze twee substraten geven aan, dat het moleculaire zelfassemblage gedrag zeer afhangt van de eerste substraatlaag. Hoewel grafeen slechts uit één laag koolstofatomen bestaat, kan het de geadsorbeerde moleculen effectief ontkoppelen van het onderliggende metalen substraat.

In hoofdstuk 4 is een gedetailleerde studie van het poreuze netwerk van BTB moleculen op Au(111) beschreven. STM metingen laten zien, dat de moleculen zich ordenen in een honinggraat rooster, vergelijkbaar met die geobserveerd op Cu(111) en grafeen/Cu(111). De diffractie punten waargenomen op het LEED-beeld wijzen op lange afstandsordering van het moleculaire netwerk. STS metingen tonen aan, dat de oppervlakte-elektronen van Au(111) zijn ingesloten in de holtes van het poreuze netwerk, dit resulteert in de formatie van een regelmatig kwantum punt rangschikking. Vanwege de lekkende opsluiting kunnen de opgesloten staten koppelen wat

resulteert in de formatie van een nieuwe bandstructuur, die waargenomen is met ARPES metingen. Onze studie laat zien, dat moleculaire patroonvorming kan dienen als een veelbelovende techniek om de elektronische eigenschappen van metaaloppervlakken op macroscopische schaal controleerbaar af te stellen.

In hoofdstuk 5 is een gecombineerde STM en ARPES studie van metaal gecoördineerd hexagonaal poreus netwerk gevormd door Co-atomen en para-hexa-fenyl-dikoolstofnitril moleculen (NC-Ph₆-CN) op Au(111) beschreven. STS spectra laten zien, dat de oppervlakte-elektronen van Au(111) opgesloten zijn door het potentiaal geïnduceerd door het poreuze netwerk. Met ARPES metingen is een nieuwe bandstructuur waargenomen, wat laat zien dat de elektronische eigenschappen van metaaloppervlakken aangepast kunnen worden door het periodieke potentiaal geïnduceerd door het goed geordende poreuze netwerk.

In hoofdstuk 6 is de synthese en karakterisatie van het metaal gecoördineerde moleculaire zelfassemblage van NC-Ph₆-CN moleculen en co-gedeponeerde Cu-atomen op grafeen/Ir(111) beschreven. Door de stoichiometrie tussen de gedeponeerde moleculen en Cu-atomen af te stellen, kunnen er verschillende moleculaire zelfassemblages gevormd worden. Bij een 3:2 ratio wordt een tweedimensionaal hexagonaal poreus netwerk gebaseerd op drievoudig Cu-coördinatie waargenomen, terwijl bij een 1:1 ratio ééndimensionale moleculaire kettingen gebaseerd op tweevoudige Cu-coördinatie worden gevormd. De vorming van de metaalcoördinatieverbinding wordt bewezen door de afzonderlijke Cu-atomen duidelijk af te beelden met STM. STS metingen laten zien dat de elektronische eigenschappen van NC-Ph₆-CN moleculen en Cu-atomen verschillend zijn bij het tweedimensionale poreuze netwerk vergeleken met de ééndimensionale moleculaire kettingen.

Ter conclusie, we hebben de moleculaire zelfassemblages bestudeerd die gevormd zijn door de BTB en NC-Ph₆-CN moleculen op grafeen en metaal oppervlakken met STM, STS, LEED en ARPES technieken. Door lekkende opsluitingseffecten, inherent aan moleculaire poreuze netwerken, kunnen de opgesloten oppervlakte-elektronen koppelen, hetgeen resulteert in de formatie van een nieuwe bandstructuur, zoals geobserveerd met ARPES metingen. Volgens theoretische studies kunnen de elektronische eigenschappen van grafeen worden aangepast wanneer hierop een extern periodiek potentiaal wordt toegepast. Hiermee houdt de moleculaire patroonvormingsmethode de belofte gestand om de elektronische eigenschappen van grafeen af te stellen door het periodieke potentiaal dat daardoor wordt geïnduceerd. Daarom is het nuttig om eerst de moleculaire zelfassemblage die zich op grafeen vormt, te bestuderen. Het verschillende adsorptiegedrag van BTB moleculen op Cu(111) en grafeen/Cu(111) toont aan dat grafeen de geadsorbeerde moleculen effectief kan ontkoppelen van de onderliggende metaalsubstraten. Door co-adsorptie van NC-Ph₆-CN-moleculen en Cu-atomen worden 2D metaal-organische coördinatenetwerken gestabiliseerd door metaal-ligand-interacties gesynthetiseerd op grafeen / Ir (111). Onze resultaten tonen aan, dat de moleculaire patroonvormingsmethode de constructie van goed gedefinieerde lange afstandsordering van 2D-moleculaire metaal-organische netwerken mogelijk maakt op grafeen, waarvan het potentieel voor het aanpassen van de elektronische eigenschappen van metaaloppervlakken en grafeen nu in een volgende stap kan worden onderzocht.

Als perspectief voor toekomstig werk zou het nuttig zijn moleculaire zelfassemblage op grafeen te bestuderen met hoek-opgeloste foto-emissie spectroscopie. Op deze manier kan de modificatie van de bandstructuur van

grafeen als gevolg van het periodieke potentiaal dat wordt geïnduceerd door goed geordende poreuze netwerken, direct worden waargenomen. Voor moleculaire zelfassemblages samenvallend met grafeen, kan een extern potentiaal worden opgelegd op een van de twee subroosters van grafeen, wat kan leiden tot een bandopening op het K-punt van de Brillouin-zone van grafeen.

